



#5

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Gen KANAI, et al.

Appln. No.: 09/927,442

Group Art Unit: 1771

Confirmation No.: 4176

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 13, 2001

For: RESIN COMPOSITION FOR HEAT-SHRINKABLE POLYPROPYLENE SHRINK
LABEL AND FILM COMPRISING SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which
claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
Enclosures: Japan P.2000-243773
Japan P.2001-004497
Japan P.2001-038462

MXB/slb

Date: December 19, 2001



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月11日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-243773

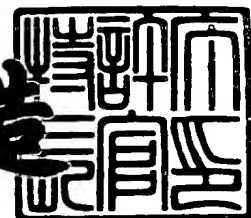
出 願 人
Applicant(s):

日本ポリケム株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078348

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P119

【提出日】 平成12年 8月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

【氏名】 金井 玄

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

【氏名】 田谷野 孝夫

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

【氏名】 瀬詰 忠司

【特許出願人】

【識別番号】 596133485

【氏名又は名称】 日本ポリケム株式会社

【代表者】 牧野 新

【代理人】

【識別番号】 100106596

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 河備国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二

【電話番号】 03(5979)7501

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052490

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703956

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記特性①～特性③を満足する、プロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 50～95 重量%、および軟化点温度が 110℃以上である脂環式炭化水素樹脂 5～50 重量%からなる熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物。

特性①：メルトフローレート（230℃、2.16 kg 荷重）が 0.5～10 g/10 分であること。

特性②：示差走査型熱量計（DSC）で求めた主たる融解ピーク温度（ T_p ）が 100～140℃の範囲にあること。

特性③： $T_{50} \leq 125^\circ\text{C}$

（ただし、 T_{50} は、DSC で求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の 50% となる時の温度（℃）である。）

【請求項 2】 上記結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が、プロピレン-エチレンランダム共重合体である請求項 1 に記載の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物。

【請求項 3】 上記結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がメタロセン触媒により重合された共重合体である請求項 1 または 2 に記載の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 に記載の樹脂組成物を用いて、少なくとも一軸方向以上に 2 倍以上延伸してなる熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそ

れを用いたフィルムに関し、さらに詳しくは加熱収縮率、特に低温収縮率の向上した熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、包装物品の、外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるための包装、タイト包装、ガラス瓶またはプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装等を目的として、シュリンクラベルが広汎に使用されている。

これらの目的で使用されるプラスチック素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等が知られている。しかしながら、ポリ塩化ビニルラベルは、シュリンク特性には優れるものの、焼却時に塩素ガスを発生する等の環境汚染の問題を抱えている。また、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートラベルについては、熱収縮性は良好であるものの、ポリエチレンテレフタレートボトルとの比重差が小さいため、浮遊分離が困難であり、ポリエチレンテレフタレートボトルのリサイクル化を妨げる。さらに、十分な熱収縮性を得るために、耐熱性の悪い樹脂を使用しており、レトルト殺菌を行うと溶融樹脂による印刷インキ流れを生ずるという問題も有する。

ポリプロピレンは、ポリエチレンテレフタレートボトルとの比重差が大きく、浮遊分離がし易い上、耐熱性にも優れるが、低温収縮性が不十分である。低温収縮性を改良する目的にて、ポリプロピレンにプロピレン-ブテン-1 共重合体を添加する方法および石油樹脂やテルペン樹脂を添加する方法（特開昭 6 2 - 6 2 8 4 6 号公報）等が知られているが、未だその効果は不十分であり、ベースとなるポリプロピレン系樹脂の収縮性能のさらなる向上が望まれている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、この様な状況下において加熱収縮率、特に低温収縮率の向上したポリプロピレン系樹脂組成物およびそれを用いた熱収縮性シュリンクラベル用フィルムを提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために種々の研究を重ねた結果、特定の結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体および特定の脂環式炭化水素樹脂を特定の比率で配合した樹脂組成物を用いることにより、低温収縮性が向上した熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、下記特性①～特性③を満足する、プロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体50～95重量%、および軟化点温度が110℃以上である脂環式炭化水素樹脂5～50重量%からなる熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

特性①：メルトフローレート（230℃、2.16kg荷重）が0.5～10g/10分であること。

特性②：示差走査型熱量計（DSC）で求めた主たる融解ピーク温度（Tp）が100～140℃の範囲にあること。

特性③： $T_{50} \leq 125^\circ\text{C}$

（ただし、 T_{50} は、DSCで求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となる時の温度（℃）である。）

【0006】

また、本発明の第2の発明によれば、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が、プロピレン-エチレンランダム共重合体である上記の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

【0007】

また、本発明の第3の発明によれば、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がメタロセン触媒により重合された共重合体である上記の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

【0008】

さらに、本発明の第4の発明によれば、上記の樹脂組成物を用いて、少なくとも一軸方向以上に2倍以上延伸してなる熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムが提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルムについて詳細に説明する。

【0010】

[I] 樹脂組成物

1. 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体

(1) 特性①：メルトフローレート（以下、MFRと略す。）

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のMFR（230℃、2.16kg荷重）は、0.5～10g/10分、好ましくは1.0～10g/10分である。MFRが0.5g/10分未満では、押出し特性が悪化し、生産性が低下する場合があります、一方、10g/10分を超えると収縮特性が悪化したり、厚みムラが生じたりする。

【0011】

(2) 特性②：DSCで求めた主たる融解ピーク温度（ T_p ）

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のDSCで求めた主たる融解ピーク温度（ T_p ）は、100～140℃、好ましくは100～130℃、さらに好ましくは100～125℃である。

融解ピーク温度（ T_p ）が100℃未満では、未延伸シートが冷却固化しにくく、フィルム成形が困難となり、一方、140℃を超えると収縮特性が不十分となる。

【0012】

(3) 特性③：融解熱量と温度の関係

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体は、下記の式を満足することが必要である。

$$T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$$

(ただし、 T_{50} は、DSCで求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の5.0%となる時の温度(℃)である。)

【0013】

T_{50} は、125℃以下、好ましくは120℃以下、さらに好ましくは115℃以下である。 T_{50} が125℃を超えると収縮特性が悪化する。

【0014】

(4) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の構成成分

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のプロピレンとランダム共重合される α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンが挙げられ、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等を用いることが好ましく、特にエチレンが好ましい

本発明の結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体は、上記特性①~特性③を満たすものであれば、限定されないが、通常、ランダム共重合体中の α -オレフィン含有量は、2.0~30重量%程度であり、特に α -オレフィンがエチレンである場合は、2.0~10重量%程度、好ましくは2.0~6.0重量%程度である。また、上記特性①~特性③を満たす結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体であれば、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0015】

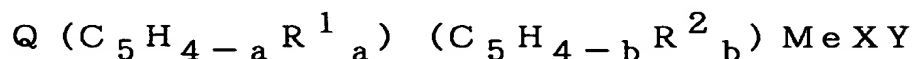
(5) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の製造方法

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体は、メタロセン触媒を用いて重合するのが好ましく、特に、下記の触媒成分(A)、成分(B)、並びに、必要に応じて成分(C)からなるメタロセン触媒の存在下でプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとをランダム共重合することにより製造したものが好ましい。

【0016】

(a) メタロセン触媒

成分(A)



(ここで、 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ は、それぞれ共役五員環配位子を示し、Q は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であって、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の炭化水素基を有するシリレン基または炭素数 1～20 の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Me はジルコニウムまたはハフニウムを示し、X および Y は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数 1～20 のリン含有炭化水素基または炭素数 1～20 のケイ素含有炭化水素基を示す。

R^1 および R^2 は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数 1～20 の炭化水素基、ハロゲン、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。隣接する 2 個の R^1 または 2 個の R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 a および b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。ただし、 R^1 および R^2 を有する 2 個の五員環配位子は、基 Q を介しての相対位置の観点において、Me を含む平面に関して非対称である。)

【0017】

Q は、上記したように、二つの共役五員環配位子 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ を架橋する結合性基であって、具体的には、例えば (イ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～6 の 2 価の炭化水素基、具体的には、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等、(ロ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基を有するゲルミレン基がある。なお、2 価である Q 基の両結合手間の距離は、その炭素数のいかんに関わらず、Q が鎖状の場合には 4 原子程度以下、なかでも 3 原子程度以下であることが、Q が環状基を有するものである場合は当該環状基 + 2 原子程度以下、なかでも当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレンおよびイソプロピリデン (結合手間の距離は 2 原子および 1 原子) が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン (結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ) が、アルキルシリレ

ンの場合は、ジメチルシリレン（結合手間の距離が1原子）が、それぞれ好ましい。

【0018】

Me は、ジルコニウムまたはハフニウムである。

【0019】

X および Y は、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、（イ）水素、（ロ）ハロゲン（フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素）、（ハ）炭素数1～20の炭化水素基、（ニ）炭素数1～20のアルコキシ基、（ホ）炭素数1～20のアルキルアミド基、（ヘ）炭素数1～20のリン含有炭化水素基、（ト）炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基または（チ）トリフルオロメタンスルホン酸基を示す。

【0020】

R^1 および R^2 は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のケイ素含有炭化水素基、炭素数2～20のリン含有炭化水素基、炭素数2～20の窒素含有炭化水素基または炭素数2～20のホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 同士または2個の R^2 同士がそれぞれ的一端で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。そのような場合の代表例としてはシクロペンタジエニル基上の隣接する2つの R^1 （あるいは R^2 ）が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの（すなわちインデニル基およびフルオレニル基）および縮合七員環を形成しているもの（すなわちアズレニル基）がある。

【0021】

a および b は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。

【0022】

上記メタロセン化合物の非限定的な例として、下記のことを挙げることができる。なお、これらの化合物は、単に化学的名称のみで示称されているが、その立体構造が本発明で言う非対称性を持つものであることは言うまでもない。

【0023】

(A1) シリレン架橋五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば(1) ジメチルシリレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルシリレンビス{1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス{1-(2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(10) ジメチルシリレンビス{1-{2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル}} ジルコニウムジクロリド、(11) ジメチルシリレンビス{1-{2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル}} ジルコニウムジクロリド、(12) ジメチルシリレンビス{1-{2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル}} ジルコニウムジクロリド、(13) メチルフェニルシリレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) メチルフェニルシリレンビス{1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(15) メチルフェニルシリレンビス{1-(2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(16) メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(17) メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(18) メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(19) メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾイ

ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、(20) メチルフェニルシリレンビス [1 - { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル }] ジルコニウムジクロリド、(21) メチルフェニルシリレンビス [1 - { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - アズレニル }] ジルコニウムジクロリド、(22) メチルフェニルシリレンビス [1 - { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル }] ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムジメチル、(24) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、(25) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、(26) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジメチル、(27) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムクロロジメチルアミド、(28) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(31) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(32) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - (クロロフェニル) - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレン { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } { 1 - (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレン { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4, 5, 6, 7, 8 - ペンタヒドロアズレニル) } { 1 - (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - メチル - 4, 4 - ジメチル - シラ - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) } ジルコニウムジク

ロリド、(37) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(38) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニルアズレニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(39) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニル-4, 5, 6, 7, 8-ペンタヒドロアズレニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(40) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、(41) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニル-7-フルオロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(42) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-インドリルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(43) ジメチルシリレンビス {1-(2-ジメチルボラノ-4-インドリルインデニル)} ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0024】

(A2) アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば(1) エチレン-1, 2-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) エチレン-1, 2-ビス {1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) エチレン-1, 2-ビス {1-(2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) エチレン-1, 2-ビス {1-(2, 4-ジメチル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(7) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(8) エチレン-1, 2-ビス {1-{2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル}} ジルコニウムジクロリド、(9) エチレン-1, 2-ビス {1-{2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル}} ジルコニウムジクロリド、(10) エチレン-1, 2-ビス {1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}} ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0025】

(A3) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素残基で架橋した五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば (1) ジメチルゲルミレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) メチルアルミニウムビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルホスフィノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) エチルホラノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) フェニルアミノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0026】

これらの錯体のなかで特に好ましいものは、アズレン骨格を有する錯体である。

【0027】

成分 (B)

成分 (B) としては、イオン交換性層状珪酸塩が用いられる。イオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオン交換可能なものを示称する。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学」朝倉書店 (1995年)、等に記載される公知の層状珪酸塩であって、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、

バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等のスメクタイト族、バーミキュライト等のバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

【0028】

これらの中では、モンモリナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。なお、成分(B)として、水銀圧入法を測定した半径が20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g未満の化合物を用いた場合には、高い重合活性が得難い傾向があるので、0.1cc/g以上、特には0.3~5cc/gのものが好ましい。また、成分(B)は特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、成分(B)に化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0029】

具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また層状物質層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。

【0030】

インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 等

の陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ (Rはアルキル、アリール等)等の金属アルコラート、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOC}\text{H}_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種類以上共存させて用いてもよい。これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 等の金属アルコラートを加水分解して得た重合物、 SiO_2 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。成分(B)はそのまま用いてもよいし、加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0031】

本発明において使用されるイオン交換性層状珪酸塩としては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換することが好ましい。このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用いられる塩類は、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物であり、さらに好ましくは、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、 Cl 、 Br 、 I 、 F 、 PO_4 、 SO_4 、 NO_3 、 CO_3 、 C_2O_4 、 OCOCH_3 、 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 OCl_3 、 $\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{O}(\text{SO}_4)$ 、 OH 、 O_2Cl_2 、 OCl_3 、 OCOH 、 $\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ および $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。

【0032】

具体的には、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 C

$a_3 (C_6H_5O_7)_2$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MgSO_4$, $Mg(PO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, MgC_2O_4 , $Mg(NO_3)_2$, $Mg(OCOCCH_3)_2$, $MgC_4H_4O_4$, $Sc(OCOCH_3)_2$, $Sc_2(CO_3)_3$, $Sc_2(C_2O_4)_3$, $Sc(NO_3)_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, ScF_3 , $ScCl_3$, $ScBr_3$, ScI_3 , $Y(OCOCH_3)_3$, $Y(CH_3COCHCOCH_3)_3$, $Y_2(CO_3)_3$, $Y_2(C_2O_4)_3$, $Y(NO_3)_3$, $Y(ClO_4)_3$, YPO_4 , $Y_2(SO_4)_3$, YF_3 , YCl_3 , $La(OOCH_3)_3$, $La(CH_3COCHCOCH_3)_3$, $La_2(CO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, $La(ClO_4)_3$, $La_2(C_2O_4)_3$, $LaPO_4$, $La_2(SO_4)_3$, LaF_3 , $LaCl_3$, $LaBr_3$, LaI_3 , $Sm(OCOCH_3)_3$, $Sm(CH_3COCHCOCH_3)_3$, $Sm_2(CO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$, $Sm(ClCO_4)_3$, $Sm_2(C_2O_4)_3$, $SmPO_4$, $Sm_2(SO_4)_3$, SmF_3 , $SmCl_3$, $SmBr_3$, SmI_3 , $Yb(OCOCH_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, $Yb(ClO_4)_3$, $Yb(C_2O_4)_3$, $Yb(SO_4)_3$, YbF_3 , $YbCl_3$, $Ti(OCOCH_3)_4$, $Ti(CO_3)_2$, $Ti(NO_3)_4$, $Ti(SO_4)_2$, TiF_4 , $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $Zr(OCOCH_3)_4$, $Zr(CO_3)_2$, $Zr(NO_3)_4$, $Zr(SO_4)_2$, ZrF_4 , $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 , $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $ZrO(ClO_4)_2$, $ZrO(SO_4)$, $Hf(OCOCH_3)_4$, $Hf(CO_3)_2$, $Hf(NO_3)_4$, $Hf(SO_4)_2$, $HfOCl_2$, HfF_4 , $HfCl_4$, $HfBr_4$, HfI_4 , $V(CH_3COCHCOCH_3)_3$, $VOSO_4$, $VOCl_3$, VCl_3 , VCl_4 , VBr_3 , $Nb(CH_3COCHCOCH_3)_5$, $Nb_2(CO_3)_5$, $Nb(NO_3)_5$, $Nb_2(SO_4)_5$, ZrF_5 , $ZrCl_5$, $NbBr_5$, NbI_5 , $Ta(OCOCH_3)_5$, $Ta_2(CO_3)_5$, $Ta(NO)_5$, $Ta_2(SO_4)_5$, TaF_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5 , $Cr(OOCH_3)_2OH$, $Cr(CH_3COCHCOCH_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Cr(ClO_4)_3$, $CrPO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, CrO_2Cl_2 , CrF_3 , $CrCl_3$, $CrBr_3$, CrI_3 , $MoOCl_4$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, Mo

Cl_5 、 MoF_6 、 MoI_2 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WF_6 、 WBr_5 、 $\text{Mn}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、 $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 FePO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 FeCl_3 、 FeBr_3 、 FeI_2 、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoC_2O_4 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CoSO_4 、 CoF_2 、 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CoI_2 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiC_2O_4 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbSO_4 、 PbHPO_4 、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 、 CuI_2 、 CuBr_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuC_2O_4 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnSO_4 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CdSO_4 、 CdF_2 、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 CdI_2 、 AlF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlPO_4 、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 SnF_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SnI_4 等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を除くほか、結晶構造のAl、Fe、Mg等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。

【0033】

酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、リン酸、酢酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理

を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。

【0034】

塩類および酸による処理条件は、特には制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1～30重量%、処理温度は室温～沸点、処理時間は、5分～24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩に含有される少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。

【0035】

本発明では、好ましくは上記塩類処理および／または酸処理を行うが、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して成分（B）として使用するのが好ましい。

【0036】

ここで吸着水とは、イオン交換性層状珪酸塩化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および／または層間水を除去して使用することができる。イオン交換性層状珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が用いられる。加熱の際の温度は、イオン交換性層状珪酸塩および層間イオンの種類によるために一概に規定できないが、層間水が残存しないように、100℃以上、好ましくは150℃以上であるが、構造破壊を生じるような高温条件（加熱時間にもよるが例えば800℃以上）は、好ましくない。また、空気流通下での加熱等の架橋構造を形成させるような加熱脱水方法は、触媒の重合活性が低下し、好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の成分（B）の水分含有率が、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

【0037】

以上のように、本発明において、成分（B）として、特に好ましいものは、塩類処理および／または酸処理を行って得られた、水分含有率が1重量%以下の、イオン交換性層状珪酸塩である。また成分（B）は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の球状粒子を用いる。さらに好ましくは平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を用いる。ここでいう平均粒径は、粒子の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を画像処理して算出した数平均の粒径で表す。また（B）成分は、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販品をそのまま使用してもよいし、粒径、分径、分別等により粒子の形状および粒径を制御したものをを用いてもよい。

【0038】

ここで用いる造粒法は、例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、コンパクティング、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法等が挙げられるが成分（B）を造粒することが可能な方法であれば特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動層造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。なお、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の、原料スラリー液成分（B）の濃度は0.1～70%、好ましくは1～50%、特に好ましくは5～30%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の、熱風の入り口温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80～260℃、好ましくは100～220℃である。

【0039】

また造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレ

ングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0040】

上記のように得られた球状粒子は、重合工程での破碎や微粉の抑制をするためには0.2MPa以上の圧縮破壊強度を有することが好ましい。このような粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。

【0041】

成分 (C)

成分 (C) は、有機アルミニウム化合物である。本発明で成分 (C) として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $(AlR^4_nX_{3-n})_m$ で示される化合物が適当である。本発明ではこの式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができることは言うまでもない。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。nは1～3の、mは1～2の整数である。 R^4 としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1～8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1～8のアミノ基が、好ましい。したがって、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましい化合物は、 $m=1$ 、 $n=3$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましい化合物は、 R^4 が炭素数1～8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0042】

触媒の形成

本発明の結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を製造する際に用いる触媒としては、上記の成分(A)、成分(B)並びに、必要に応じて用いられる成分(C)からなる触媒を、重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に接触させることにより調製することができる。

また、上記触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行ったものであってもよい。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

上記触媒の調製において使用される成分(A)、成分(B)、成分(C)の量は任意の比で使用する事ができる。

【0043】

(b) 重合

本発明に用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の重合は、成分(A)、成分(B)、並びに、必要に応じて成分(C)からなる触媒とプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとを混合接触させることにより行われる。反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

【0044】

重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク法、溶液法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法を採用することができる。

また、連続重合、回分式重合のいずれを用いてもよい。スラリー重合の場合に

は、重合溶媒としてヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物を用いることができる。

【0045】

重合条件としては重合温度が $-78^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、重合圧力は $0 \sim 90 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0 \sim 60 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、特に好ましくは $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ である。

【0046】

2. 脂環式炭化水素樹脂

本発明で用いる脂環式炭化水素樹脂としては、例えば、石油樹脂、テルペン樹脂、ロジン系樹脂、クマロンインデン樹脂、並びにそれらの水素添加誘導体等が挙げられる。これらの中で、極性基を有さないものや、あるいは、水素を添加して95%以上の水添率とした樹脂が好ましい。さらに好ましい樹脂は、石油樹脂または石油樹脂の水素添加誘導体であり、該石油樹脂としては、例えば、荒川化学工業（株）製のアルコンまたはトーネックス（株）製のエスコレッツ等の市販品が挙げられる。

【0047】

該脂環式炭化水素樹脂の軟化点は、 110°C 以上であることが必要であり、好ましくは、 115°C 以上、さらに好ましくは、 125°C 以上である。

脂環式炭化水素樹脂の軟化点が、 110°C 未満であるとフィルムがべたついたり、経時変化により白濁する。

【0048】

3. 樹脂組成物の配合割合

本発明で用いる樹脂組成物中の結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と脂環式炭化水素樹脂の配合割合は、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が50~95重量%、好ましくは60~90重量%、脂環式炭化水素樹脂が5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

該樹脂組成物中の結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が95

重量%を超えると（脂環式炭化水素樹脂が5重量%未満であると）、収縮特性が悪化する。一方、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が50重量%未満であると（脂環式炭化水素樹脂が50重量%を超えると）、フィルムの成形性が悪化すると共に、得られるラベル用フィルムがべたつく。

【0049】

4. その他の成分

本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、造核剤、アンチブロッキング剤、スリッパ剤等を添加することができる。

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、より一層の収縮特性向上を目的として、プロピレン-ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、線状低密度ポリエチレン等、公知の収縮特性向上成分を添加してもよい。

【0050】

〔I I〕シュリンクラベル用フィルムの成形方法

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムは、上記のポリプロピレン系樹脂組成物をインフレーション法、フラット状延伸法等の公知の成形方法を用いて成形することができるが、本発明においては、フラット状延伸法、特にテンター式一軸延伸法を用いることが好ましい。

【0051】

上記の成形方法により溶融押出し後、公知の方法により少なくとも一軸方向以上に2倍以上延伸して、本発明のシュリンクラベル用フィルムを製造する。

延伸方向は、一軸方向以上であればよいが、ラベルの流れ方向に対して直角である方向へのみ一軸延伸することが好ましい。また、延伸倍率が2倍未満であると、十分な収縮率が得られない。

また、収縮率を向上させる目的より、でき得る限り低温で延伸することが好ましく、特に未延伸シートに予熱をかける工程がある場合は、予熱温度を成形可能な範囲内で、でき得る限り低くすることが収縮率向上の観点から好ましい。

【0052】

本発明のシュリンクラベル用フィルムの厚みは、特に限定されないが、100 μ m以下であり、好ましくは30 \sim 80 μ mである。

さらに、本発明のシュリンクラベル用フィルムは、単層ラベル用フィルムとしても、あるいは2層以上の多層ラベル用フィルムとしても用いることができる。多層ラベル用フィルムの場合は、本発明の樹脂組成物からのラベル用フィルムが少なくとも1層以上あればよい。

積層方法としては、多層共押出法やドライラミネート法等が挙げられる。

【0053】

【III】熱収縮性フィルムの用途

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムは、加熱収縮率が大幅に向上しており、ペットボトル用表示ラベル用材料、瓶容器用表示ラベル用材料等としての実用特性を有している。また、低温収縮率が向上しているため、高速ラベル包装性に優れ、特に予め低温充填されたペットボトルや瓶容器へのラベル包装に好適に用いることができる。

【0054】

【実施例】

本発明を以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた評価方法、並びにラベル用フィルムの成形方法は、以下に示す通りである。

【0055】

(1) MFR: JIS K-6758 (条件230℃、荷重2.16kg) に準拠して測定した。

(2) T_p および T_{50} : セイコー社製示差走査熱量計 (DSC) を用い、サンプル (結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体) 5.0mg を採り、200℃で5分間保持した後、40℃まで10℃/分の降温スピードで冷却し、さらに10℃/分の昇温スピードで融解させて融解熱量曲線を得、得られた融解熱量曲線により T_p および T_{50} を求めた。

(3) 軟化点温度: JIS K-2207 に準拠して測定した。

(4) 加熱収縮率: 延伸したフィルムを40℃にて24時間エージングした後、10cm×10cmの正形状に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるように切り出し、これを所定の温度に加熱した水槽に10秒間浸漬した。10秒経

過後、直ちに別途用意した23℃の水槽に20秒間浸漬した後、フィルムの流れ方向、直交方向各々の長さを測定し、加熱収縮率を求めた。フィルムの流れ方向、直交方向の平均値をもって加熱収縮率とした。

(5) フィルムのべたつき：延伸したフィルムを10cm×10cmの正方形に切り出したものを20枚重ね、10cm×10cmのガラス板2枚の間に挟み、その上に2kgの重りを乗せて23℃、湿度50%の雰囲気下に24時間放置し、重りを取り除いた後、20枚のフィルムを1枚ずつはがすことにより評価した。容易にはがれるものをべたつき無し、はがすことが困難なものをべたつき有りとした。

【0056】

(6) ラベル用フィルムの成形方法

(i) 未延伸シートの成形方法

樹脂組成物を200℃にて、Tダイ法により溶融押出しし、30℃の冷却ロールにて冷却固化させ、厚さ300μmの未延伸シートを得た。

(ii) 延伸フィルムの成形方法

上記で得た、未延伸シートをテンター炉に導入し、成形が可能であって、かつ最低である温度にて30秒間予熱をかけ、該予熱温度と同等の温度下にて幅方向に30秒かけて6.5倍延伸した。引き続き同テンター炉内にて幅方向に7.5%弛緩させつつ、85℃にて30秒間アニールし、延伸倍率6倍で、厚さが50μmの熱収縮性シュリンクラベル用フィルムを得た。

【0057】

実施例1

(1) 結晶性プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体の製造

(i) ジメチルシリレンビス[1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}] ジルコニウムジクロリドのラセミ体の合成

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

1-ブromo-4-クロロベンゼン1.84g(9.6mmol)のn-ヘキサン(10ml)とジエチルエーテル(10ml)との溶液に-78℃でt-ブチルリチウムのペンタン溶液(1.64M)11.7ml(19.2mmol)を

滴下した。得られた溶液を -5°C で1.5時間攪拌後、この溶液に2-メチルアズレン1.2g (8.6mmol)を添加して反応を行った。この反応溶液を徐々に室温まで戻しながら1.5時間攪拌した。その後、反応溶液を 0°C に冷却し、1-メチルイミダゾール15 μl (0.19mmol)を添加し、さらに、ジクロロジメチルシラン0.52ml (4.3mmol)を添加した。反応溶液を室温で1.5時間攪拌後、希塩酸を添加して反応を停止し、分液した有機相を減圧下に濃縮し、ジクロロメタンを添加した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アモルファス状の固体2.1gを得た。

【0058】

次に、上記の反応生成物1.27gをジエチルエーテル15mlに溶解し、これに -78°C でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.66M)2.8ml (4.5mmol)を滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温まで戻しながら12時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、トルエンとジエチルエーテルの混合溶媒(40:1)5mlを添加して -78°C に冷却し、これに四塩化ジルコニウム0.53g (2.3mmol)を添加した。その後、直ちに室温まで戻し、室温で4時間攪拌して反応を行った。得られた反応液をセライト上で濾過し、濾別された固体をトルエン3mlで洗浄して回収した。回収した固体をジクロロメタンで抽出し、抽出液から溶媒を留去し、ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリドのラセミ・メソ混合物906mg (収率56%)を得た。

【0059】

(b) ラセミ体の精製

さらに、ジクロロメタン20mlに上記のラセミ・メソ混合物900mgを溶解し、100Wの高圧水銀灯を40分照射することによりラセミ体の比率を高め、その後、不溶分を濾別し、回収した濾液を濃縮乾固した。次いで、得られた固体成分をトルエン22mlと共に攪拌し、静置後に上澄み液を除去した、かかる精製操作を4回繰り返す、残った固体成分を乾燥し、ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニ

ウムジクロリドのラセミ体 275 mg を得た。

【0060】

(i i) 粘土鉱物の化学処理

硫酸 (96%) 218.1 g と硫酸マグネシウム 130.4 g を脱塩水 909 ml と混合した水溶液に市販のモンモリロナイト (クニミネ工業製、クニピア F) 200.03 g を分散させ、100℃で2時間攪拌した。このモンモリロナイトの水スラリー液を固形分濃度 12% に調製し、スプレードライヤーにより噴霧造粒を行って、粒子を得た。その後、この粒子を 200℃で2時間減圧乾燥した。

【0061】

(i i i) 触媒成分の調製

内容積 1 l の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、脱水・脱酸素したヘプタン 230 ml を導入し、系内温度を 40℃に維持した。ここに、トルエンにてスラリー化した化学処理粘土 10 g を添加した。さらに別容器にてトルエン下で混合したジメチルシリレンビス [1- {2-メチル-4- (4-クロロフェニル) -4 H-アズレニル}] ジルコニウムジクロリドのラセミ体 0.15 mmol とトリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol を添加した。ここでプロピレンを 10 g/h の速度で 120 分導入し、その後 120 分重合を継続した。さらに、窒素下で溶媒を除去・乾燥し、固体触媒成分を得た。この固体触媒成分は、固体成分 1 g あたり 1.9 g のポリプロピレンを含有していた。

【0062】

(i v) 重合

内容積 200 l の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。これにトリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液 500 ml (0.12 mol)、エチレン 2.0 kg、水素 3.5 l (標準状態の体積として) を加え、内温を 30℃に維持した。次いで、上記固体触媒成分 1.45 g をアルゴンで圧入して重合を開始させ、30 分かけて 70℃に昇温し、1 時間その温度を維持した。ここでエタノール 100 ml を添加して反応を停止させた。残ガスをパージし、下に示すようなプロピ

レン-エチレンランダム共重合体 (PP①) 13.7kgを得た。

MFR: 2.58g/10分、エチレン含量: 3.42重量%、 T_p : 122.7℃、 T_{50} : 113℃。

【0063】

(v) 樹脂組成物の製造およびフィルムの成形

上記で得たPP①パウダー80重量%、荒川化学工業(株)製アルコンP125(軟化点温度: 125℃)20重量%よりなる樹脂組成物100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフオス168 0.1重量部およびアンチブロッキング剤として、平均粒径2.5 μ mの合成シリカ0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50mm単軸押出機で造粒して樹脂組成物ペレットを得た。該ペレットを用いて、前述の方法にてシュリンクラベル用フィルムを成形した。該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0064】

実施例2

脂環式炭化水素樹脂として、荒川化学工業(株)製アルコンP140(軟化点温度: 140℃)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシュリンクラベル用フィルムを成形した。ラベル用フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0065】

実施例3

脂環式炭化水素樹脂として、トーネックス(株)製エスコレッツ228F(軟化点温度: 137℃)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシュリンクラベル用フィルムを成形した。ラベル用フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0066】

実施例 4

PP①パウダー 75 重量%、トーネックス（株）製エスコレッツ 5320HC（軟化点温度：125℃）25 重量%よりなる樹脂組成物 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量部、イルガノックス 1010 0.1 重量部、イルガフォス 168 0.1 重量部およびアンチブロッキング剤として、平均粒径 2.5 μ m の合成シリカ 0.1 重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50 mm 単軸押出機で造粒して樹脂組成物ペレットを得た。該ペレットを用いて、前述の方法にてシュリンクラベル用フィルムを成形した。該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。

【0067】

実施例 5

PP①パウダー 70 重量%、荒川化学工業（株）製アルコン P140（軟化点温度：140℃）30 重量%よりなる樹脂組成物 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量部、イルガノックス 1010 0.1 重量部、イルガフォス 168 0.1 重量部およびアンチブロッキング剤として、平均粒径 2.5 μ m の合成シリカ 0.1 重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50 mm 単軸押出機で造粒して樹脂組成物ペレットを得た。該ペレットを用いて、前述の方法にてシュリンクラベル用フィルムを成形した。該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。

【0068】

比較例 1

通常のチーグラ-ナッタ触媒を用いて、プロピレン-エチレンランダム共重合体（PP②）を製造した。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体は、下記の物性を有するものであった。

MFR：2.30 g/10 分、エチレン含量：3.60 重量%、 T_p ：138.3℃、 T_{50} ：130℃。

上記の PP②パウダー 80 重量%、荒川化学工業（株）製アルコン P140（

軟化点温度：140℃）20重量%よりなる樹脂組成物100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部およびアンチブロッキング剤として、平均粒径2.5 μ mの合成シリカ0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50mm単軸押出機で造粒して樹脂組成物ペレットを得た。該ペレットを用いて、前述の方法にてシュリンクラベル用フィルムを成形した。該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は80℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体の T_{50} が高いため、加熱収縮率が大幅に低下した。

【0069】

比較例 2

脂環式炭化水素樹脂として、トーネックス（株）製エスコレッツ5300HC（軟化点温度：105℃）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシュリンクラベル用フィルムを成形した。ラベル用フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は60℃であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

脂環式炭化水素樹脂の軟化点温度が低いため、フィルムにべたつきが見られた。

【0070】

【表 1】

樹脂組成物	PP①含有量	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
	重量%	80	80	80	75	70	-	80
樹脂組成物	PP②含有量	-	-	-	-	-	80	-
	脂環式炭化水素樹脂種類	7hコ P125	7hコ P140	イソレタ 228F	イソレタ 5320HC	7hコ P140	7hコ P140	イソレタ 5300HC
	脂環式炭化水素樹脂軟化点温度	125	140	137	125	140	140	105
	脂環式炭化水素樹脂含有量	20	20	20	25	30	20	20
	予熱温度	60	60	60	60	60	80	60
成形条件	延伸倍率TD*	6	6	6	6	6	6	6
	80℃	19.7	20.5	21.0	23.2	27.0	10.7	19.0
	90℃	32.0	33.0	32.5	38.7	45.0	20.0	30.0
	100℃	52.2	54.2	52.5	55.0	60.5	30.8	50.0
フィレットハタキ	-	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り

*延伸倍率TDは、テンター出口での倍率を示す。

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルムは、従来の他のフィルムに比べ、加熱収縮率が大幅に向上し、また、低温収縮率も向上しているため、シュリンクラベルとしての使用に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加熱収縮率、特に低温収縮率の向上した熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルムを提供すること。

【解決手段】 特定の物性を有する結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 50～95 重量%および特定の脂環式炭化水素樹脂 5～50 重量%からなるシュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルム。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596133485]

1. 変更年月日	1996年 9月11日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目10番1号
氏 名	日本ポリケム株式会社